

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/082992 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 4/00, 5/00, C08J 7/04 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮崎 渉  
(MIYAZAKI, Wataru) [JP/JP]; 〒335-0005 埼玉県 蕨  
市 錦町 5-1 4-4 2 リンテック株式会社内 Saitama  
(JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04008
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 折口 信五 (ORIGUCHI, Shingo); 〒105-0003  
東京都 港区 西新橋一丁目 1 4 番 7 号 西新橋杉浦ビ  
ル 3 階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-94502 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リン  
テック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP];  
〒173-0001 東京都 板橋区 本町 2 3-2 3 Tokyo (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HARD COATING AGENT AND FILM WITH HARD COATING

(54) 発明の名称: ハードコート剤及びハードコートフィルム

(57) Abstract: A hard coating agent which comprises an ultraviolet-curable substance (A) having 5 to 7 functional groups, a urethane acrylate oligomer (B) having 2 to 3 functional groups, and an oligomer-type ultraviolet polymerization initiator (C); and a film with hard coating which comprises a base film and a hard coating layer formed by applying the hard coating agent to a surface of the base film and irradiating the coating with ultraviolet to cure it. With the hard coating agent, a film with hard coating can be produced which is reduced in curling caused by heat shrinkage and has excellent adhesion between the hard coating layer and the base after heating. The hard coating layer is excellent in pencil hardness, flexing resistance, and wearing resistance.

(57) 要約: 本発明は、官能基を5~7有する紫外線硬化性物質(A)、官能基を2~3有するウレタンアクリレートオリゴマー(B)、及びオリゴマー型紫外線重合開始剤(C)を含有するハードコート剤とし、さらに、基材フィルムの表面にそのハードコート剤を塗布し、紫外線照射して硬化させたハードコート層を設けたハードコートフィルムを提供する。本発明のハードコート剤は、熱収縮によるカールを低減でき、ハードコート層と基材間の加熱処理後の密着性に優れ、ハードコート層の鉛筆硬度、耐屈曲性及び耐摩耗性に優れているハードコートフィルムを製造できる。

WO 03/082992 A1

## 明細書

### ハードコート剤及びハードコートフィルム

#### 技術分野

本発明は、液晶表示装置、CRT表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロクロミック表示装置、発光ダイオード表示装置、EL表示装置などや、タッチパネルなどの表示装置部品などの保護フィルムとして使用でき、また、機能性フィルムとして使用できるハードコートフィルム、及びそれに用いることができるハードコート剤に関する。

#### 背景技術

従来、各種ディスプレイ等を保護するために、プラスチックフィルムで覆うことが行われていた。その保護用プラスチックフィルムとしては、活性エネルギー線硬化性樹脂をコーティングしたハードコート層を有し、さらに反射防止処理や帯電防止処理等の表面処理したプラスチックフィルムが用いられていた。

しかし、この保護用プラスチックフィルムは、その表面処理に伴う加熱処理によるカール、加工時の屈曲によるハードコート層の割れ、剥がれなどが発生する問題があった。

本発明は、表面処理によるカールを低減でき、ハードコート層の密着性、硬度、耐屈曲性及び耐摩耗性に優れたハードコートフィルム、及びそれに用いることができるハードコート剤を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

かかる実状において、本発明者らは鋭意研究を行った結果、特定の紫外線硬化性物質とオリゴマー型紫外線重合開始剤を含有する硬化性組成物をハードコート剤とし、そのハードコート剤を基材の表面に塗布して紫外線照射して硬化させたハードコート層を設けたハードコートフィルムにすることにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、官能基を5～7有する紫外線硬化性物質（A）、官能基を2～3有するウレタンアクリレートオリゴマー（B）、及びオリゴマー型紫外線重合開始剤（C）を含有することを特徴とするハードコート剤を提供するものである。

また、本発明は、上記ハードコート剤において、（B）成分の官能基を2～3有するウレタンアクリレートオリゴマーの含有割合が、（A）成分と（B）成分の合計量100質量部に対して5～30質量部であるハードコート剤を提供するものである。

また、本発明は、上記ハードコート剤において、（A）成分の官能基を5～7有する紫外線硬化性物質が、官能基を5～7有する紫外線硬化性ウレタンアクリレートオリゴマー又は官能基を5～7有する紫外線硬化性アクリレートであるハードコート剤を提供するものである。

また、本発明は、上記記載のハードコート剤を、基材フィルムの表面に塗布し、紫外線照射により硬化させたハードコート層を有することを特徴とするハードコートフィルムを提供するものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、ハードコートフィルムの加熱カール測定用固定具を示した平面図及び側面図である。

図中、1はハードコートフィルム、2は円形枠、3は止め具を示す。

#### 発明を実施するための好ましい態様

本発明のハードコート剤に使用される（A）成分の官能基を5～7有する紫外線硬化性物質は、紫外線を照射されることにより、硬化されるものであり、官能基を5～7有する不飽和モノマー、オリゴマー、樹脂又はそれらを含む組成物などが挙げられる。その具体例としては、アクリレート、ウレタンアクリレートやポリエステルアクリレート等であって官能基を5～7有する紫外線硬化性物質などが挙げられる。

官能基を5～7有する紫外線硬化性アクリレートとしては、キシリトールペ

ンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、グリセリルジペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート等が好ましく挙げられる。

ウレタンアクリレートは、ウレタン結合とアクリル基を有する化合物であり、ウレタン結合はヒドロキシル基とイソシアネート基の付加反応により生成し導入され、アクリル基はヒドロシアクリレートの付加反応で導入される。官能基を5～7有する紫外線硬化性ウレタンアクリレートの具体例としては、ペンタオール、ヘキサオール、ヘプタオール等のポリオールのヒドロキシル基とジイソシアネート等のポリイソシアネートの一部のイソシアネート基を反応させてイソシアネート基含有ウレタン化合物を生成させ、これにヒドロシアクリレートを反応させて得られるウレタンアクリレートが挙げられる。

官能基を5～7有する紫外線硬化性物質は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

本発明のハードコート剤に使用される（B）成分の官能基を2～3有するウレタンアクリレートオリゴマーは、紫外線を照射されることにより、硬化されるものである。ウレタンアクリレートは、上記構造を有するものである。官能基を2～3有する紫外線硬化性ウレタンアクリレートオリゴマーの具体例としては、ジオール、トリオール等のポリオールのヒドロキシル基とジイソシアネート等のポリイソシアネートの一部のイソシアネート基を反応させてイソシアネート基含有ウレタン化合物を生成させ、これにヒドロシアクリレートを反応させて得られるウレタンアクリレートオリゴマーが挙げられる。

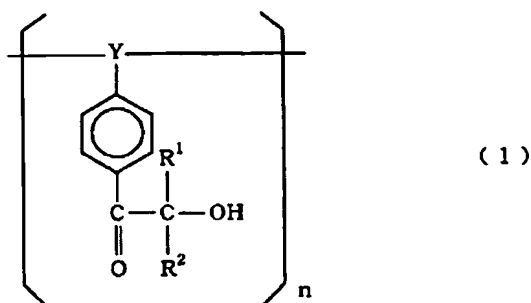
官能基を2～3有する紫外線硬化性ウレタンアクリレートオリゴマーは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

（B）成分の官能基を2～3有するウレタンアクリレートオリゴマーの含有割合は、（A）成分と（B）成分の合計量100質量部に対して5～30質量部が好ましく、7～25質量部が特に好ましい。

本発明のハードコート剤には、（C）成分としてオリゴマー型紫外線重合開始剤を含有する。

オリゴマー型紫外線重合開始剤は、紫外線重合開始性能を有する繰り返し単位

を2以上有する紫外線重合開始剤であり、該繰り返し単位を2～50有する紫外線重合開始剤が好ましい。その具体例としては、例えば、一般式(1)



(式中、Yは直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、相互に結合して環を形成してもよい。nは2～50の整数である。)で表わされるオリゴマー型紫外線重合開始剤が挙げられる。Yの直鎖状又は分岐状のアルキレン基の炭素数は、特に制限ないが、1～10が好ましく、1～6がより好ましく、1～3が特に好ましい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の直鎖状又は分岐状のアルキル基の炭素数は、特に制限ないが、1～8が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が特に好ましい。nは2～20が好ましく、2～10がより好ましく、2～6が特に好ましい。また、オリゴマー型紫外線重合開始剤の繰り返し単位の連鎖部の末端は、置換基が結合されている。置換基としては、オリゴマー重合開始剤に由来する基であってもよいし、オリゴマー重合停止剤に由来する基であってもよいが、通常は水素原子、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などが挙げられる。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの低級アルキル基等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル、シクロヘプチル基、シクロオクチル基およびこれ等のアルキル基置換体などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、およびそのアルキル基置換体等が挙げられる。

オリゴマー型紫外線重合開始剤の具体例としては、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン]、ポリ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-ビニルフェニル]プロパノン]、ポリ[2-

ーヒドロキシー2ーエチルー1ー〔4ー(1ーメチルビニル)フェニル〕プロパノン〕、ポリ〔2ーヒドロキシー2ーエチルー1ー〔4ービニルーフェニル〕プロパノン〕、ポリ〔2ーヒドロキシー2ーメチルー1ー〔4ー(1ーメチルビニル)フェニル〕ブタノン〕、ポリ〔2ーヒドロキシー2ーメチルー1ー〔4ービニルーフェニル〕ブタノン〕、ポリ〔2ーヒドロキシー2ーエチルー1ー〔4ー(1ーメチルビニル)フェニル〕ブタノン〕、ポリ〔2ーヒドロキシー2ーエチルー1ー〔4ービニルーフェニル〕ブタノン〕等が挙げられる。

オリゴマー型紫外線重合開始剤は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を組合せて用いてもよい。

(C)成分のオリゴマー型紫外線重合開始剤の含有割合は、(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対し0.01~20質量部が好ましく、0.1~10質量部が特に好ましい。

また、本発明のハードコート剤には、シリカ(コロイド状シリカを含む)、シリコンパウダー、マイカ、ガラスビーズ、アクリル系微粉末、中空粒子等のフィラーを含ませて防眩性を持たせるようにしてもよい。この場合、フィラーはハードコート剤100質量部に対して、0.5~50質量部が好ましい。0.5質量部未満であると防眩性が低下するし、50質量部を超えると被膜強度が低下する。

また、ハードコート剤には、抗菌剤を含ませてもよい。抗菌剤としては、リン酸ジルコニウムを担持体とした銀系無機抗菌剤、ゼオライトを担持体とした銀系無機抗菌剤、リン酸カルシウムを担持体とした銀系無機抗菌剤、シリカゲルを担持体とした銀系無機抗菌剤等の銀系無機抗菌剤、アミノ酸化合物を配合してなる有機系抗菌剤等のアミノ酸系有機抗菌剤、窒素含有硫黄系化合物を配合してなる有機系抗菌剤等、各種抗菌剤が使用することができる。抗菌剤の配合量は、使用する抗菌剤の種類や必要とされる抗菌性、その保持時間等に合わせて硬化性組成物中に適量配合させればよい。

また、ハードコート剤には、光安定剤、紫外線吸収剤、触媒、着色剤、帯電防止剤、滑剤、レベリング剤、消泡剤、重合促進剤、酸化防止剤、難燃剤、赤外線吸収剤、界面活性剤、表面改質剤等の添加成分を1種以上適宜含ませることができる。

また、ハードコート剤には、塗布し易くするために希釈剤を含有させてもよい。希釈剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン等のケトン等が挙げられる。希釈剤の配合量は、要求される粘度になるように適宜選定すればよい。

本発明のハードコートフィルムの基材フィルムとしては、透明又は半透明のフィルムであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエステル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂などのフィルムや、これらのフィルムに透明性又は半透明性を損なわない範囲内で填料などの充填剤を配合したフィルムが挙げられる。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂等が好ましく挙げられる。

基材フィルムの厚みは、10～350 $\mu$ mが好ましく、25～300 $\mu$ mがより好ましく、50～250 $\mu$ mが特に好ましい。

基材フィルムの表面は、易接着処理を施してもよい。易接着処理としては、特に制限ないが、例えば、コロナ放電処理や、基材フィルムの樹脂と同一成分の低分子量の樹脂ポリマー層を設けること等が挙げられる。例えば、基材フィルムがポリエステル樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂）であるときは、低分子量の樹脂ポリマーとしては、低分子量のポリエステル（例えば、エチレンテレフタレートオリゴマー）が挙げられる。

本発明においては、基材フィルムの表面にハードコート層を有する。ハードコート層は、基材フィルムの片面にのみ設けられてよいし、両面に設けられてもよい。

ハードコート層は、紫外線硬化性物質を含有するハードコート剤を塗布して紫外線照射して硬化させて形成できる。

ハードコート層の厚みは、特に制限ないが、通常1～50 $\mu$ mが好ましく、2～30 $\mu$ mがより好ましく、3～20 $\mu$ mが特に好ましい。

本発明のハードコートフィルムにおいては、上記本発明のハードコート剤を基材フィルムの表面に塗布し、紫外線を照射し、硬化してハードコート層を形成す

る。

ハードコート剤の基材フィルムへの塗布方法は、例えば、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法、カーテンコート法など従来公知の方法が挙げられる。

照射される紫外線は、通常は紫外線ランプから輻射される紫外線が用いられる。この紫外線ランプとしては、通常波長300～400nmの領域にスペクトル分布を有する紫外線を発光する、高圧水銀ランプ、ヒュージョンHランプ、キセノンランプ等の紫外線ランプが用いられ、照射量は通常100～500mJ/m<sup>2</sup>である。

紫外線の照射は、酸素不含又は低濃度雰囲気下で行われることが好ましい。酸素低濃度雰囲気における酸素濃度は、5%以下が好ましく、3%以下がより好ましく、2%以下が特に好ましい。酸素不含又は低濃度雰囲気には、酸素以外に含まれる気体は不活性ガスが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等が挙げられる。

本発明のハードコートフィルムは、液晶表示装置、CRT表示装置、プラズマ表示装置、エレクトロクロミック表示装置、発光ダイオード表示装置、EL表示装置などや、タッチパネルなどの表示装置部品などの保護フィルムとして使用でき、また、機能性フィルムとして使用できる。

本発明のハードコートフィルムを被着物に取り付けるために、ハードコートフィルムのハードコート層を有する基材フィルムの面の反対の面に粘着剤層を設けてもよい。

粘着剤層に使用される粘着剤としては、種々の粘着剤を使用することができる。例えば、アクリル系粘着剤、シリコン系粘着剤、ゴム系粘着剤、ポリエステル系粘着剤などが挙げられる。

上記粘着剤には、必要に応じて粘着付与剤、充填剤、軟化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、架橋剤等を配合することができる。粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペンフェノール樹脂、テルペン樹脂、芳香族炭化水素変性テルペン樹脂、石油樹脂、クマロン・インデン樹脂、スチレン系樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。充填剤としては、亜鉛華、酸化チタン、シリカ、炭



酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。軟化剤としては、プロセスオイル、液状ゴム、可塑剤等が挙げられる。酸化防止剤としては、アニリド系、フェノール系、ホスファイト系、チオエステル系等が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等が挙げられ、架橋剤としては、エポキシ系、イソシアナート系、金属キレート系等が挙げられる。

前記粘着剤層の厚みは通常5～100 $\mu$ m、好ましくは10～50 $\mu$ m程度が望ましい。また、粘着剤層面を保護するために、剥離シートを積層しておくことが好ましい。さらに、本発明のハードコートフィルムにおいては、基材フィルムに印刷を施し、ハードコート層または粘着剤層を設けること、或いは、粘着剤層の上に必要であれば印刷を施すこともできる。

#### 実施例

次に、本発明を製造例、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例示によってなんら制約されるものではない。

なお、実施例及び比較例で得られたハードコートフィルムの密着性評価法、鉛筆硬度測定法、耐屈曲性試験、耐摩耗性試験及び加熱カールの測定法を、以下に示す。

##### (密着性評価法)

ハードコートフィルムのハードコート層の表面にカッターにより1mm×1mmのクロスハッチを100個入れ、その上にセロハン粘着テープ（ニチバン社製）を貼り付けた後、該セロハン粘着テープを剥がしたときにハードコート層がフィルム基材に残った目の数を計測することで密着性を評価した。

##### (鉛筆硬度の測定法)

ハードコートフィルムのハードコート層の表面の鉛筆硬度を、JIS K5400に準拠して、鉛筆引っかき試験機を用いて、測定した。

##### (耐屈曲性試験)

JIS K5400に準拠して、一定の直径にした心棒に、150mm×50mmにカットしたハードコートフィルムをハードコート面が外側になるように約180度に折り曲げた。ハードコートフィルムを元に戻し、目視によって、ハー

ドコート層の割れ、剥がれを調べた。割れ、剥がれが生じない最小の心棒の直径を耐屈曲性（単位：mm）として表した。

（耐摩耗性試験）

スチールウール＃００００でハードコート面を擦り付け、傷の状況を目視で下記の基準に従い判定した。

○：傷なし

×：傷発生

（加熱カールの測定法）

A 4判にカットしたハードコートフィルムを第１図に示すような固定具に固定し、オープンに入れて、190℃で1分間加熱した。その後、室温に冷却し、この加熱処理したハードコートフィルムを100mm×100mmにカットした。カットしたハードコートフィルムを固定具に固定せず、フリーの状態オープンに入れて150℃で30分間再度加熱し、その後室温に放置した。この試料を水平な台上で、浮き上がった4辺それぞれの高さを測定し、平均値を測定値（単位：mm）とした。

（実施例１）

6官能基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（荒川化学株式会社製、商品名「ビームセット577」、濃度100質量％）90質量部に、2官能基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学製、商品名「UV-3200」）10質量部及びポリ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕（ランベルティ社製、ESACURE KIP150、濃度100質量％）5質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂分が50質量％になるように添加混合してハードコート剤を調製した。

次に、厚さ188μmの両面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名「A4300」）の片面にワイヤーバーにて前記ハードコート剤を塗布し、トルエンを蒸発させて硬化性組成物層を形成した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度約1％）で硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線ランプ（120W/cm）の紫外線を積算光量約250mJ/m<sup>2</sup>の条件で照射し、硬化処理することによって、厚さ5μmのハードコート層を形成し、ハード

コートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、鉛筆硬度、耐屈曲性、耐摩耗性及び加熱カールを表1に示した。

(実施例2)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA、濃度100質量%）80質量部に、2官能基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（荒川化学社製、商品名「ビームセット505B」、濃度100質量%）20質量部及びポリ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕（ランベルティ社製、ESACURE KIP150、濃度100質量%）5質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂分が50質量%になるように添加混合してハードコート剤を調製した。

次に、厚さ188 $\mu$ mの両面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名「A4300」）の片面にワイヤーバーにて前記ハードコート剤を塗布し、トルエンを蒸発させて硬化性組成物層を形成した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度約1%）で硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線ランプ（120W/cm）の紫外線を積算光量約250mJ/m<sup>2</sup>の条件で照射し、硬化処理することによって、厚さ5 $\mu$ mのハードコート層を形成し、ハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、鉛筆硬度、耐屈曲性、耐摩耗性及び加熱カールを表1に示した。

(比較例1)

6官能基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（荒川化学株式会社製、商品名「ビームセット577」、濃度100質量%）100質量部に、ポリ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕（ランベルティ社製、ESACURE KIP150、濃度100質量%）5質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂分が50質量%になるように添加混合してハードコート剤を調製した。

次に、厚さ188 $\mu$ mの両面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名「A4300」）の片面にワイヤーバーにて前記ハードコート剤を塗布し、トルエンを蒸発させて硬化性組成物層を形成した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度約1%）で硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線

ランプ（120W/cm）の紫外線を積算光量約250mJ/m<sup>2</sup>の条件で照射し、硬化処理することによって、厚さ5μmのハードコート層を形成し、ハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、鉛筆硬度、耐屈曲性、耐摩耗性及び加熱カールを表1に示した。

（比較例2）

6官能基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（荒川化学株式会社製、商品名「ビームセット577」、濃度100質量%）90質量部に、2官能基を有するウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学製、商品名「UV-3200」、濃度100質量%）10質量部及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（チバガイギー社製、商品名「イルガキュア184」）5質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂分が50質量%になるように添加混合してハードコート剤を調製した。

次に、厚さ188μmの両面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名「A4300」）の片面にワイヤーバーにて前記ハードコート剤を塗布し、トルエンを蒸発させて硬化性組成物層を形成した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度約1%）で硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線ランプ（120W/cm）の紫外線を積算光量約250mJ/m<sup>2</sup>の条件で照射し、硬化処理することによって、厚さ5μmのハードコート層を形成し、ハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、鉛筆硬度、耐屈曲性、耐摩耗性及び加熱カールを表1に示した。

（比較例3）

ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、KAYARAD DPHA、濃度100質量%）100質量部に、ポリ〔2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕（ランベリティ社製、ESACURE KIP150、濃度100質量%）5質量部を添加混合し、さらにトルエンを樹脂分が50質量%になるように添加混合してハードコート剤を調製した。

次に、厚さ188μmの両面易接着処理ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績株式会社製、商品名「A4300」）の片面にワイヤーバーにて前記

ハードコート剤を塗布し、トルエンを蒸発させて硬化性組成物層を形成した。その後、窒素雰囲気下（酸素濃度約1%）で硬化性組成物層側より高圧水銀紫外線ランプ（120W/cm）の紫外線を積算光量約250mJ/m<sup>2</sup>の条件で照射し、硬化処理することによって、厚さ5μmのハードコート層を形成し、ハードコートフィルムを作製した。得られたハードコートフィルムの密着性、鉛筆硬度、耐屈曲性、耐摩耗性及び加熱カールを表1に示した。

表1

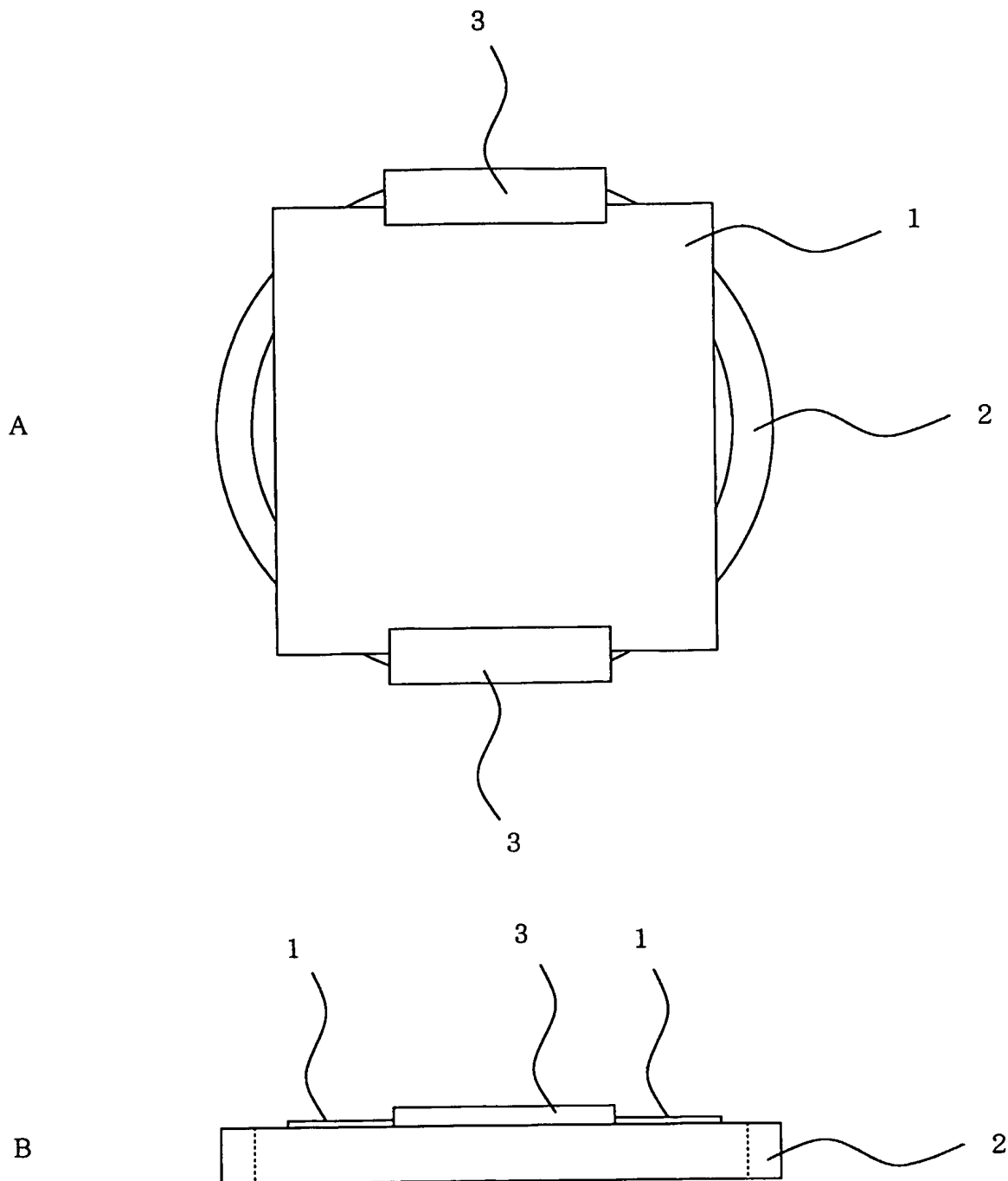
	塗膜の密着性	鉛筆硬度	耐屈曲性	耐摩耗性	加熱カール
実施例1	100/100	2H	10	○	8
実施例2	100/100	2H	10	○	10
比較例1	100/100	2H	18	○	25
比較例2	100/100	2H	14	○	9
比較例3	100/100	2H	19	○	29

本発明のハードコートフィルムは、熱収縮によるカールを低減でき、屈曲によるハードコート層の割れ、剥がれなどを防ぐことのできるなどの耐屈曲性に優れ、ハードコート層と基材間の加熱処理後の密着性に優れ、ハードコート層の鉛筆硬度及び耐摩耗性に優れている。

## 請求の範囲

1. 官能基を5～7有する紫外線硬化性物質(A)、官能基を2～3有するウレタンアクリレートオリゴマー(B)、及びオリゴマー型紫外線重合開始剤(C)を含有することを特徴とするハードコート剤。
2. (B)成分の官能基を2～3有するウレタンアクリレートオリゴマーの含有割合が、(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対して5～30質量部である請求項1記載のハードコート剤。
3. (A)成分の官能基を5～7有する紫外線硬化性物質が、官能基を5～7有する紫外線硬化性ウレタンアクリレートオリゴマー又は官能基を5～7有する紫外線硬化性アクリレートである請求項1又は2記載のハードコート剤。
4. 請求項1～3のいずれかに記載のハードコート剤を、基材フィルムの表面に塗布し、紫外線照射により硬化させたハードコート層を有することを特徴とするハードコートフィルム。

第 1 図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/04008

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D4/00, 5/00, C08J7/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09D4/00, 5/00, C08J7/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN)  
REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-167999 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 June, 2000 (20.06.00), Full text (Family: none)	1-4
Y	JP 4-13642 U (Dainippon Printing Co., Ltd.), 04 February, 1992 (04.02.92), Full text (Family: none)	1-4
P, A	US 2002/0164493 A (Wataru MIYAZAKI, Shigenobu MARUOKA), 07 November, 2002 (07.11.02), Full text & JP 2002-256092 A	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 June, 2003 (27.06.03)

Date of mailing of the international search report  
15 July, 2003 (15.07.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D4/00, 5/00, C08J7/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C09D4/00, 5/00, C08J7/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2000-167999 A (日本化薬株式会社) 2000. 6. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 4-13642 U (大日本印刷株式会社) 1992. 02. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-4
P, A	US 2002/0164493 A (Wataru Miyazaki, Shigenobu Maruoka) 2002. 11. 07, 全文 & JP 2002-256092 A	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 06. 03

国際調査報告の発送日

15.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4V

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3483